

0- 789725

На правах рукописи

Никитенко

НИКИТЕНКО Наталья Геннадьевна

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ
ЗОЛОТА С БИОФЛАВОНОИДАМИ И ИХ РЕАКЦИОННОЙ
СПОСОБНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЛЕГКИМ АЛКАНАМ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка - 2011

Работа выполнена в Институте проблем химической физики
Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук
Шестаков Александр Федорович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Багатурьянц Александр Александрович
Центр фотохимии РАН,
г. Москва

кандидат химических наук
Ермилов Александр Юрьевич
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет,
г. Москва

Ведущая организация:

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН,
г. Москва

Защита состоится «19» октября 2011 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Н.Н. Семенова, 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «9» сентября 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000687428

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Т.С. Джабиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Функционализация легких алканов представляет как теоретический, так и практический интерес ввиду больших запасов природного газа. Активация инертных насыщенных углеводородов является трудной задачей, решение которой требует особых подходов. Альтернативой низкоселективной переработки легких алканов в жестких условиях являются каталитические процессы с участием комплексов металлов, которые, как известно, легко осуществляются в ферментах. Первая гомогенная металлокомплексная система, в которой происходит активация и окисление алканов (включая метан) в мягких условиях, открыта в 1969 г. А.Е. Шиловым и сотр. [1, 2]. Она основана на комплексах платины. В этой связи большой интерес представляют комплексы золота ввиду легко протекающего аурирования ароматических углеводородов [3] по сравнению с аналогичной реакцией платинирования [4]. Гомогенная активация насыщенных углеводородов соединениями золота была обнаружена с открытием NADH-зависимого окисления метана Au-содержащим ферментом из аурофильных бактерий *Micrococcus luteus* [5]. В дальнейшем в результате биомиметического подхода была создана первая химическая метан-окисляющая система на основе комплексов золота с биофлавоноидами [6, 7]. Экспериментальные возможности для детального изучения механизма протекающих в этой системе процессов весьма ограничены из-за низкой концентрации активных центров, которую не удастся повысить простым увеличением содержания золота, что делает актуальным и необходимым исследование, основанное на теоретическом подходе.

Благодаря развитию вычислительных методов квантовой химии и появлению быстродействующих ЭВМ появились возможности для рассмотрения и исследования механизмов химических реакций в достаточно сложных системах на молекулярном уровне. Это позволяет не только приблизиться к пониманию принципов функционирования этих систем, но и получить представление о других химических свойствах соединений, предсказать их поведение в различных условиях. Один из наиболее перспективных подходов основан на применении теории функционала плотности и характеризуется выгодным соотношением точности расчетов и временными затратами на вычисления.

Данная работа посвящена квантово-химическому изучению биомиметической системы на основе комплексов золота с биофлавоноидами (рутином/кверцетином), в присутствии которых происходит NADH-зависимое селективное гидроксилирование метана и его гомологов кислородом воздуха в мягких условиях [6-8]. Основными объектами исследования являются комплексы золота с рутином и кверцетином, а предметом исследования – их состав, строение и реакционная способность по отношению к легким алканам. Все расчеты проводились с помощью пакета квантово-химических программ «Природа» методом функционала плотности с неэмпирическим локальным функционалом PBE и расширенным базисным набором для псевдопотенциала SBK.

Цели работы:

1. определить вероятный состав и структуру комплексов золота с биофлавоноидами, способных активировать C-H-связь легких алканов;

2. установить предпочтительный механизм активации С-Н-связи алканов ряда $C_1 - C_3$;
3. найти возможный механизм окисления промежуточных алкильных комплексов, приводящий к образованию спиртов;
4. составить общую схему каталитического цикла окисления алканов комплексами золота с биофлавоноидами в мягких условиях.

В соответствии с поставленными целями решались следующие задачи:

1. тестирование выбранного квантово-химического метода расчета;
2. определение состава, строения и относительной энергии возможных комплексов золота с биофлавоноидами при последовательном усложнении моделей с учетом структурных и физико-химических особенностей биофлавоноидов, а также способности соединений золота к ауорофильным взаимодействиям;
3. анализ энергетического профиля возможных процессов активации С-Н-связи легких алканов комплексами золота, моделирующими активный центр; выявление предпочтительного маршрута реакции;
4. изучение влияния заряда комплекса и дополнительных молекул воды на строение соединений и энергетический профиль процессов активации С-Н-связи алканов;
5. рассмотрение возможных маршрутов образования конечного продукта окисления – спирта;
6. построение общей схемы каталитического цикла окисления легких алканов до спиртов в мягких условиях комплексами золота с биофлавоноидами.

Научная новизна. Впервые проведено квантово-химическое исследование строения комплексов золота с биофлавоноидами и их реакционной способности по отношению к алканам ряда $C_1 - C_3$. Определена вероятная структура активного центра, проанализированы энергетические профили реакций активации С-Н-связей алканов, протекающих по разным механизмам, выявлен наиболее предпочтительный маршрут. Изучено влияние различных факторов, учитывающих условия функционирования реальной системы, на строение соединений и энергетический профиль процессов. На основании полученных данных предложен полный каталитический цикл окисления легких алканов до спиртов в мягких условиях в присутствии кислорода воздуха и комплексов золота с биофлавоноидами.

Практическая и теоретическая значимость. В ходе теоретического исследования получены данные, которые расширяют современные знания о строении комплексов золота с биофлавоноидами и механизмах каталитического селективного окисления алканов в мягких условиях с их участием. Результаты работы позволяют интерпретировать особенности каталитической реакции гидроксирования метана и его гомологов, и могут быть в дальнейшем использоваться для улучшения характеристик биомиметических систем активации и функционализации алканов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. структура моно- и биядерных комплексов $Au(I)$ с биофлавоноидами и их ассоциированных форм;



2. энергетические профили реакций активации С-Н-связей алканов моно- и биядерными комплексами Au(I) с биофлавоноидами по различным механизмам;
3. схема каталитического цикла окисления метана в присутствии биядерного акваверцеинового комплекса Au(I) и молекулярного кислорода в мягких условиях.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных самим автором или при его непосредственном участии. Личный вклад состоит в постановке задач исследования, определении подходов к их решению, непосредственном проведении большинства квантово-химических расчетов, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке основных выводов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: International conference on organometallic and coordination chemistry (N. Novgorod, 2008); Фестивале студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2008, 2009 и 2010 гг.); Первой школе-семинаре молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2008 г.); Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008 г.); 6- и 7-ой Всероссийских конференциях «Молекулярное моделирование» (Москва, 2009 и 2011 гг.); XVI и XVII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009-2010 гг.); Electronic Structure: Principles and Applications (Oviedo, Spain, 2010); V школе-семинаре молодых ученых (Иваново, 2011 г.). Отдельные результаты работы неоднократно обсуждались на научных семинарах ИПХФ РАН, а также в рамках конкурса молодых ученых им. С.М. Батурина ИПХФ РАН (Черноголовка, 2010 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, включая 5 статей (4 из которых входят в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий) и 13 тезисов докладов на конференциях разного уровня.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 362 источника. Работа изложена на 177 страницах, включает 79 рисунков и 21 таблицу.

Данная диссертационная работа выполнялась в рамках одного из основных научных направлений деятельности ИПХФ РАН «Кинетика и механизм сложных химических реакций. Катализ». Квантово-химические расчеты проведены с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Автор выражает благодарность д.х.н. Шестакову Александру Федоровичу за помощь и большое внимание к работе, глубокую признательность акад. Шилову Александру Евгеньевичу за ценные советы и поддержку.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели исследования, представлены выносимые на защиту научные положения, их практическая и теоретическая значимость.

ГЛАВА 1 «ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР» посвящена анализу литературных данных. Поскольку объектами исследования являются комплексы золота с биофлавоноидами, для которых практически отсутствует какая-либо информация, то основное внимание уделено анализу общих закономерностей активации алифатической С-Н-связи комплексами переходных металлов, а также особенностям строения и свойствам комплексов золота. Кратко охарактеризованы основные этапы развития металлокомплексного катализа активации С-Н-связи предельных углеводородов в мягких условиях, рассмотрен механизм *реакции Шилова*, которая стала первым примером и послужила началом развития этой новой области в гомогенном катализе. Также проанализированы экспериментальные и теоретические данные о механизмах гомогенной активации алканов комплексами других переходных металлов. Рассмотрены структурные особенности, химические и каталитические свойства соединений золота, формы нахождения Au в биологических системах, а также основные физико-химические свойства биофлавоноидов, строение их комплексов с переходными металлами. На основе приведенного анализа литературных данных сформулированы основные задачи исследования.

В **ГЛАВЕ 2 «МЕТОД РАСЧЕТА И ЕГО ТЕСТИРОВАНИЕ»** обоснован выбор метода квантово-химических вычислений, описан порядок проведения расчетов методом функционала плотности PBE с использованием расширенного базиса (H [311/1]; C, O [311/311/11]; Cl [311/311/11]; Au [51111/51111/51111]) с псевдопотенциалом SBK. Найдено, что этот подход хорошо воспроизводит экспериментальную структуру комплексов золота с метильными, карбеновыми и кислородсодержащими лигандами, в том числе и комплексов с аурофильными взаимодействиями, а также структуру и ИК-спектр кверцетина. Результаты теоретического изучения ИК-спектра и механизма термического распада комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{acac})]$ также находятся в соответствии с имеющимися экспериментальными данными. Результаты тестовых расчетов дают основание считать, что выбранный квантово-химический метод расчета PBE/SBK подходит для изучения как строения комплексов золота с биофлавоноидами, так и их реакционной способности по отношению к алканам.

ГЛАВА 3 «РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ» посвящена изложению и обсуждению результатов теоретического исследования структуры комплексов золота с биофлавоноидами, механизмов их взаимодействия с легкими алканами и трансформации промежуточных соединений с образованием конечного продукта (спирта) в мягких условиях.

Относительные энергии рассчитывались с учетом нулевых колебаний. Для всех локализованных переходных состояний проводилось сканирование поверхности потенциальной энергии вдоль внутренней координаты реакции (метод IRC) для выявления истинных реагентов и продуктов.

3.1. Структура мооядерных комплексов золота с биофлавоноидами

Из эксперимента [6-8] следует, что активные центры образуются в водном растворе при взаимодействии ионов Au(III) с биофлавоноидом (рутином RutH или кверцетином QcH), который находится в избытке. Но даже косвенные данные об их строении и составе отсутствуют. Поэтому последовательно рассмотрены возможные превращения в системе $[AuCl_4]^-$ – биофлавоноид. При первичном взаимодействии соединений следует ожидать образование мооядерных рутиновых (или кверцетиновых) комплексов Au(III), а в условиях избытка биофлавоноида (двухэлектронного комплементарного восстановителя) – восстановленных комплексов Au(I).

Оптимизированная структура биофлавоноидов, использованных при квантово-химическом моделировании строения мооядерных комплексов золота, показана на рис. 1. В молекулах RutH и QcH три хелатных узла (показаны на примере QcH, рис. 1). С учетом сходных каталитических свойств рутин- и кверцетин-содержащих активных центров [6, 7] принято, что их строение аналогично. В C3-положении молекулы RutH находится дисахаридный остаток $O-C_{12}H_{21}O_9$, что приводит к стерическому затруднению координации Au^{3+} по *типу II*, поэтому *тип II* не рассматривается и для комплексов с кверцетином. Молекула лютеолина LutH (рис. 1) имеет более простое строение по сравнению с RutH и QcH и содержит только два координационных узла (*типы I и III*), что позволяет использовать ее как удачную модель для установления первичной структуры комплексов золота.

В слабощелочной среде [6, 7] биофлавоноиды являются однозарядными анионами. При их взаимодействии с тетрахлораурат-ионом образуются нейтральные комплексы $[AuCl_2(L)]$ ($L = Lut, Qc$ или Rut) с выигрышем энтропии за счет замещения двух Cl-лигандов на один хелатный лиганд L. Найдено, что наиболее выгодное связывание Au(III) с L во всех случаях происходит по *типу I* (рис. 2; а). Координация Au(III) по *типу III* (рис. 2; б) энергетически менее выгодна на 12.1 ± 0.4 ккал/моль (для комплекса типа $[AuCl_2(L)]$). Таким образом, расчеты показали, что пятичленный хелатный узел в рассмотренных биофлавоноидах больше подходит для координации иона Au^{3+} , чем четырехчленный.

При восстановлении центрального иона Au(III) до Au(I) образуется комплекс типа $[Au(L)]$ (рис. 2; в), в котором атом Au является фактически координационно ненасыщенным из-за значительной нелинейности фрагмента O-Au-O. В растворе координационная сфера дополняется одной молекулой H_2O (рис. 2; г, д, е), при этом органический лиганд становится монодентатным с предпочтительным сохранением связи атома Au с атомом O гидроксильной группы кольца А (рис. 2; д, е). В аквакомплексах реализуется более выгодное для комплексов Au(I) линейное расположение двух лигандов. Рассмотренные мооядерные комплексы Au(I) с биофлавоноидами имеют близкое строение координационного узла и сходный характер искажения структуры лиганда. Энергия связывания молекулы воды равна 21.3, 22.8 и 28.2 ккал/моль для комплексов $[Au(H_2O)(Lut)]$, $[Au(H_2O)(Qc)]$ и $[Au(H_2O)(Rut)]$, соответственно. В случае $[Au(H_2O)(Rut)]$ усиление связывания молекулы H_2O обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи (1.560 \AA) аквалиганда с гидроксильной группой дисахаридного остатка (рис. 2; е).

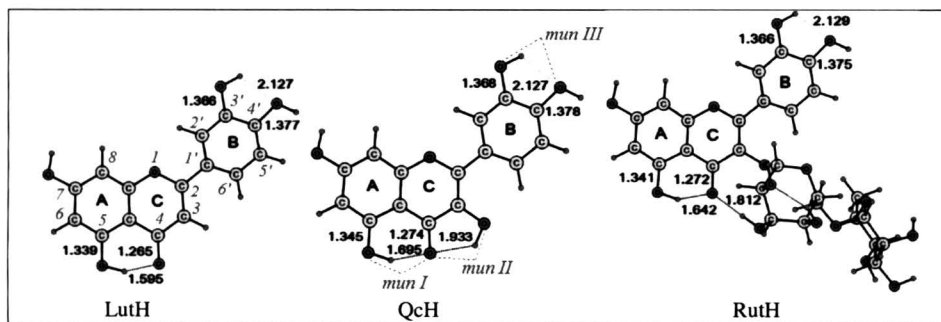


Рис. 1. Структура молекул лютеолина LutH с нумерацией атомов, кверцетина QcH с указанием возможных типов координации Au(III), рутина RutH

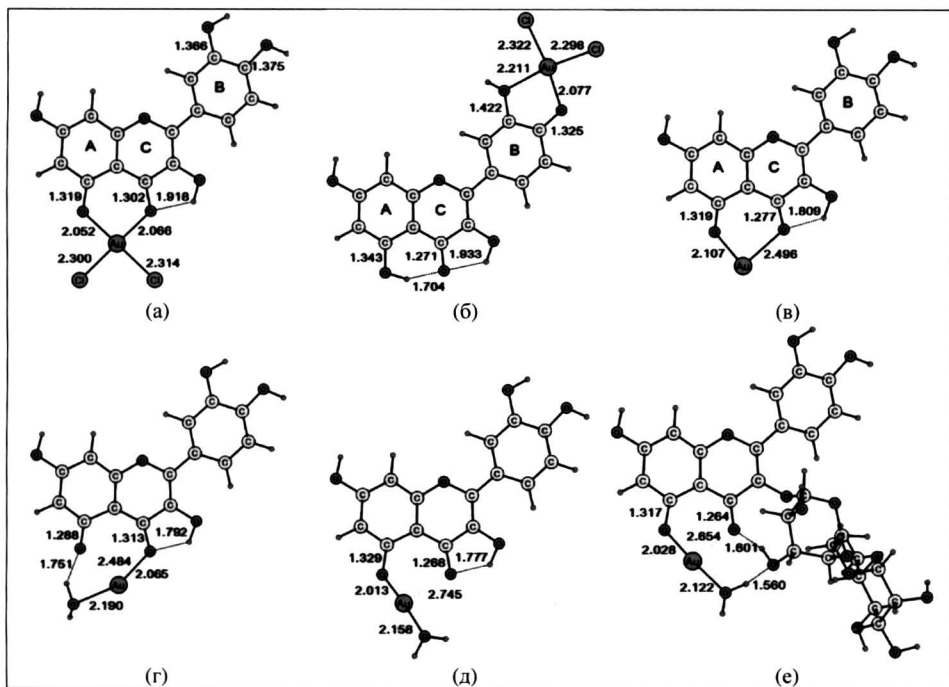


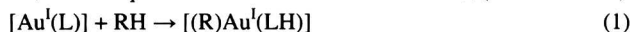
Рис. 2. Структура моноядерных кверцетиновых (а-д) и рутинового (е) комплексов золота

Таким образом, следует ожидать, что в системе сначала образуются моноядерные комплексы $[\text{AuCl}_2(\text{Qc})]$ и $[\text{AuCl}_2(\text{Rut})]$ с координацией Au(III) по *mu*ny I, которые в дальнейшем восстанавливаются с образованием соединений Au(I), $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})(\text{Qc})]$ и $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})(\text{Rut})]$. Представляет интерес изучение этих аквакомплексов, а также комплексов, не содержащих молекулу воды, для выяснения общих закономерностей их реакционной способности по отношению к легким алканам.

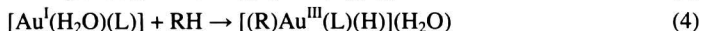
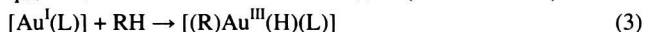
3.2. Активация С-Н-связи легких алканов моноядерными комплексами Au(I)

Из анализа литературы следует, что металлокомплексная активация С-Н-связи алканов часто приводит к образованию промежуточных алкильных производных, и что стадии расщепления С-Н-связи может предшествовать координация насыщенного углеводорода с металлокомплексом. Также известно, что алкильные производные Au характеризуются достаточно высокой стабильностью. Поэтому можно предположить, что активация С-Н-связи алкана RH комплексами $[Au^I(L)]$ и $[Au^I(H_2O)(L)]$, где L – Qc или Rut, протекает по схемам:

- присоединение RH по связи O-Au с сохранением валентности и координационного числа Au – электрофильное замещение с переносом H^+ от алкана на L-лиганд (механизм ЭЗ):



- окислительное присоединение RH, в ходе которого происходит окисление Au(I) до Au(III) и увеличение координационного числа золота от 2 до 4 (механизм ОП):



С помощью расчетов установлено, что моноядерные комплексы $[Au(Qc)]$, $[Au(Rut)]$, $[Au(H_2O)(Qc)]$ и $[Au(H_2O)(Rut)]$ способны расщеплять С-Н-связь в метане. Реакции по обоим механизмам идут через стадию образования промежуточных метановых комплексов. Всего найдено 11 изомерных структур метановых комплексов и 26 изомерных структур продуктов, а также 21 переходное состояние. В таблице 1 приведены основные характеристики для реакций метана с комплексами всех типов. Все процессы характеризуются небольшими величинами энергии активации относительно соответствующих метановых комплексов, которые систематически меньше для механизма ОП. Однако метильные комплексы Au(I) характеризуются большей стабильностью по сравнению с метилгидридными комплексами Au(III). Лимитирующей стадией в системах с аквалигандом является образование метановых комплексов (таблица 1). Реакции изомеризации продуктов маловероятны, т.к. протекают с высокими активационными барьерами, порядка 20 ккал/моль.

В качестве примера на рис. 3 приведена структура метановых комплексов, переходных состояний и продуктов для реакций метана с комплексом $[Au(H_2O)(Qc)]$ по механизмам ОП и ЭЗ с эстафетным переносом протона от метана на лиганд через молекулу воды. В последнем случае процесс более экзотермический, и реализуется более низкая величина энергии активации по сравнению с прямым переносом H^+ , как в аналогичной реакции CH_4 с $[Au(Qc)]$ (таблица 1). В рассмотренных системах метановые комплексы, переходные состояния и продукты реакций, идущих по аналогичным механизмам, имеют очень близкую структуру координационного узла.

Также рассмотрено взаимодействие комплекса $[Au(H_2O)(Qc)]$ с этаном и пропаном (по вторичной С-Н-связи) по механизму ЭЗ с участием молекулы воды. Найдено, что стадия координации этих алканов (с одновременным вытеснением молекулы воды во вторую координационную сферу) характеризуется малыми затратами энергии, 1.1 и 0.5 ккал/моль, соответственно. С небольшими активационными барьерами, 6.4 и 6.7 ккал/моль, алкано-

вые комплексы дают продукты с понижением энергии относительно реагентов на 16.1 и 15.2 ккал/моль, соответственно.

Таблица 1. Основные энергетические характеристики реакций метана с моноядерными рутинowymi и кверцетиновыми комплексами Au(I), ккал/моль*

комплекс	Энергия образования метанового комплекса	Энергия активации относительно метанового комплекса	Энергия образования продукта
Окислительное присоединение (ОП)			
[Au(Qc)]	-13.9	1.1	-25.4
[Au(Rut)]	-2.4	2.6	-17.3
[Au(H ₂ O)(Qc)]	1.6	1.0	-8.7
[Au(H ₂ O)(Rut)]	12.7	2.1	6.0
Электрофильное замещение (ЭЗ)			
[Au(Qc)]	-14.2	11.2	-36.0
[Au(Rut)]	-6.7	11.9	-28.8
[Au(H ₂ O)(Qc)]	0.7	12.8	-9.6
[Au(H ₂ O)(Rut)]	-	-	-
Электрофильное замещение (ЭЗ) с участием молекулы воды			
[Au(H ₂ O)(Qc)]	2.1	5.5	-16.9
[Au(H ₂ O)(Rut)]	15.5	6.6	-1.8

*показаны средние значения для процессов образования изомерных продуктов

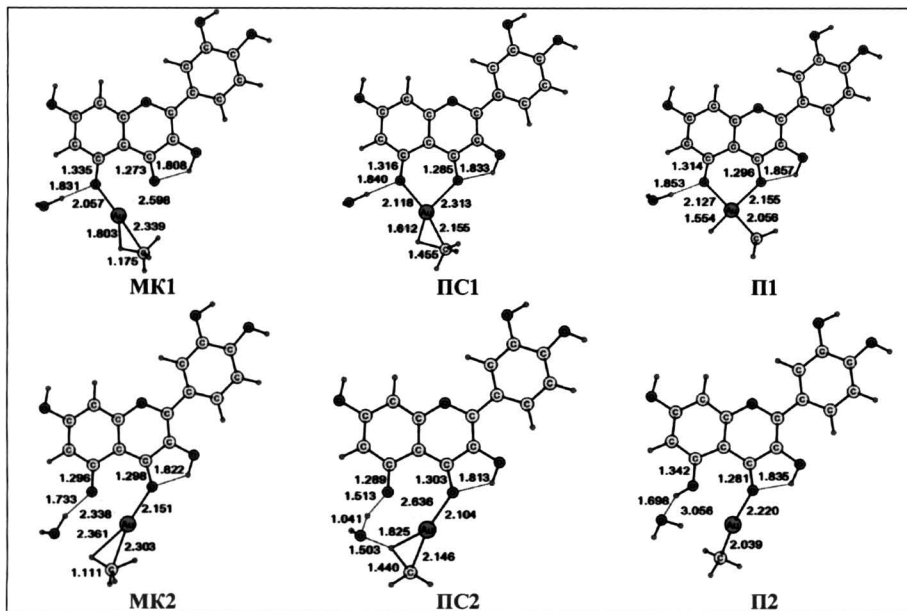


Рис. 3. Структура метановых комплексов **МК1**, **МК2**, переходных состояний **ПС1**, **ПС2** и продуктов **П1**, **П2** для реакций метана с комплексом [Au(H₂O)(Qc)] по механизмам ОП и ЭЗ с эстафетным переносом протона на Qc-лиганд через молекулу воды, соответственно

Из эксперимента [6, 7] известно большое сходство активности систем Au-рутин и Au-кверцетин по отношению к метану. Из полученных теоретических результатов следует, что для наиболее энергетически выгодного профиля реакции метана с комплексом $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})(\text{Rut})]$ по механизму ЭЗ с участием молекулы воды требуется преодоление суммарного барьера в 22.1 ккал/моль, что примерно в 3 раза превышает аналогичную величину для реакции метана с комплексом $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})(\text{Qc})]$ по тому же механизму (таблица 1). Разница величин настолько значительна, что не может быть результатом возможных погрешностей метода расчета. Поэтому моноядерные комплексы Au(I) с биофлавоноидами, скорее всего, не могут быть активными центрами в биомиметической системе активации легких алканов в мягких условиях. Таким образом, следует рассмотреть возможную трансформацию моноядерных комплексов Au(I) после их образования. В первую очередь следует учесть склонность соединений Au(I) к ауорофильным взаимодействиям, что будет приводить к образованию их ассоциированных форм.

3.3. Би- и полиядерные комплексы Au(I) с ацетилацетонатным лигандом

Для изучения ассоциации моноядерных комплексов Au(I) с биофлавоноидами сначала рассмотрено взаимодействие более простых ацетилацетонатных комплексов с координационным узлом близкого строения, $[\text{Au}(\text{acac})]$ и $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})(\text{acac})]$. Найдено, что образование димеров с ауорофильными взаимодействиями происходит со значительным выигрышем энергии (до 59 ккал/моль). На рис. 4 приведены примеры структуры наиболее стабильных комплексов $[\text{Au}_2(\text{acac})_2]$: «ванна», «твист» и «открытый». Интересно, что димеры также способны к дальнейшему взаимодействию между собой с понижением энергии, что создает условия для формирования полиядерных комплексов с цепочками из атомов Au. В качестве примера на рис. 4 приведена структура гексаядерного аквакомплекса.

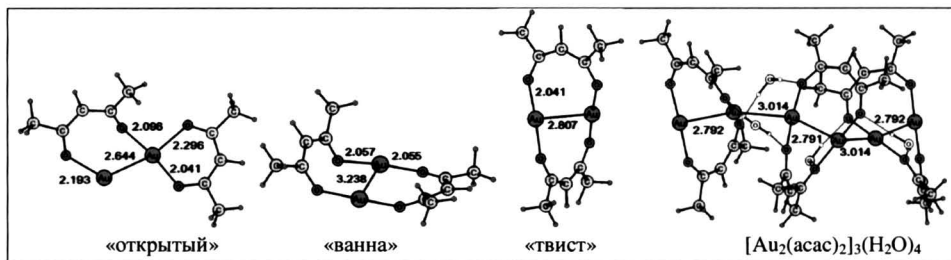


Рис. 4. Структура изомеров димера $[\text{Au}_2(\text{acac})_2]$ и гексаядерного аквакомплекса $[\text{Au}_2(\text{acac})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (молекулы воды отмечены белым цветом)

Изучение реакционной способности модельных биядерных ацетилацетонатных комплексов Au(I) показало, что при их взаимодействии с C_1 - C_3 -алканами образуются алкильные производные с небольшими активационными барьерами и понижением энергии относительно реагентов. Полученная информация о строении алкановых комплексов, переходных состояний и продуктов в модельных системах оказалась полезной при проведении исследования взаимодействия алканов с биядерными комплексами золота с биофлавоноидами.

3.4. Биядерные кварцетиновые комплексы Au(I) по типу «ванна» и «открытый»

При ассоциации мооядерного аквакварцетинового комплекса $[\text{Au}(\text{Qc})]$ также образуются биядерные кварцетиновые комплексы $[\text{Au}_2(\text{Qc})_2]$, аналогичные по строению координационного узла комплексам типа «ванна» и «открытый», с понижением энергии на 66.5 и 54.1 ккал/моль, соответственно. Реакции метана с этими комплексами протекают с образованием метильных производных и являются практически термонеutralными, но характеризуются достаточно высокими активационными барьерами, 23.0 и 12.8 ккал/моль, соответственно. Присутствие дополнительных молекул растворителя (воды) в координационной сфере комплекса типа «открытый» и депротонирование одного из Qc-лигандов мало влияют на величину активационного барьера. Для сравнения мооядерный аквакварцетиновый комплекс реагирует с метаном по механизму ОП с незначительным активационным барьером (1.0 ккал/моль относительно метанового комплекса, см. таблицу 1). Эти данные в совокупности указывают, что одной координационной ненасыщенности не достаточно для обеспечения высокой реакционной способности по отношению к C-H-связи алканов, кроме этого нужно соответствующее лигандное окружение.

3.5. Структура би- и тетраядерных аквакварцетиновых комплексов Au(I)

Исследование ассоциации мооядерного аквакварцетинового комплекса $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})(\text{Qc})]$ показало, что возможно образование димеров $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Qc})_2]$ различного строения, в которых обе молекулы воды остаются в координационной сфере Au. Наибольший термодинамический выигрыш ($\Delta E_0 = -50.4$ ккал/моль, $\Delta H^\circ_{298} = -51.0$ ккал/моль, $\Delta G^\circ_{298} = -35.6$ ккал/моль) наблюдается при образовании симметричного комплекса **K1** (рис. 5). С учетом минимальных изменений структуры исходного мооядерного комплекса $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})(\text{Qc})]$ при его димеризации можно полагать, что кинетические запреты для образования наиболее стабильного изомера **K1** отсутствуют.

При ассоциации биядерных комплексов по уравнению:



возникают ауофильные взаимодействия между атомами Au димеров ($r_{\text{Au}-\text{Au}} = 3.093 \text{ \AA}$). Эти процессы также энергетически выгодные: понижение энергии составляет 8.0 и 10.2 ккал/моль для двух изомерных структур тетрамера $[\text{Au}_2(\text{Qc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. Оценка константы равновесия реакции (5) показывает, что в системе возможно образование полиядерных комплексов с цепочками из атомов Au, которые могут выступать в роли зародыша для последующего формирования наночастиц, экспериментально обнаруженных [9].

Полученные данные дают основание полагать, что уже при малых концентрациях золота основной формой его нахождения в растворе являются цепочечные структуры из атомов Au, стабилизированные биофлавоноидами. В этом случае активным центром являются концевые атомы Au, число которых относительно невелико, а биядерный комплекс является подходящей моделью этого центра. Этот вывод из теоретического исследования позволяет объяснить, почему в экспериментальных условиях каталитическая реакция окисления метана характеризуется нулевым порядком по Au.

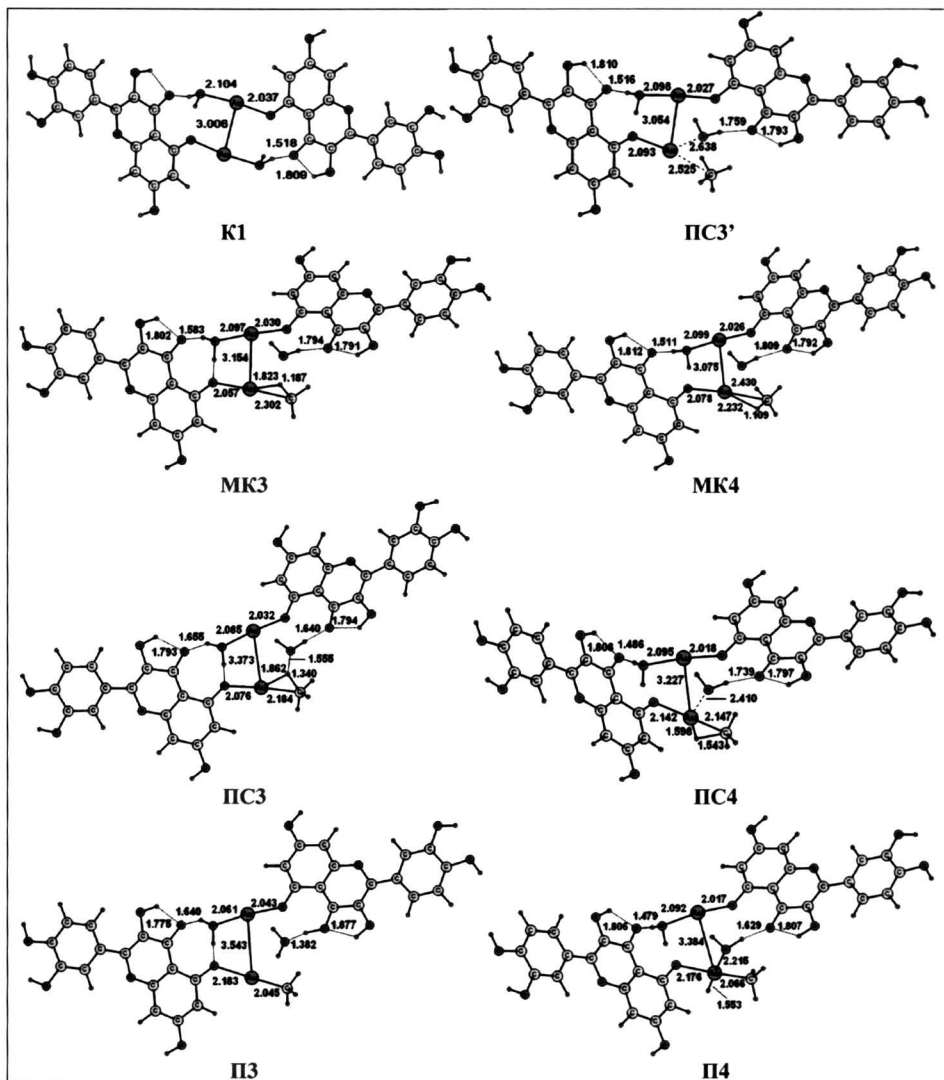


Рис. 5. Структура комплекса **K1** и метановых комплексов (**MK3**, **MK4**), переходных состояний (**PC3'**, **PC3**, **PC4**), продуктов (**P3**, **P4**) его взаимодействия с метаном по механизмам ЭЗ и ОП

3.6. Активация легких алканов биядерным аквакверцетиновым комплексом Au(I)

На первой стадии взаимодействия метана с комплексом $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Qc})_2]$ **K1** происходит координация молекулы CH_4 у одного из атомов Au за счет вытеснения молекулы H_2O из первой координационной сферы во вторую. Структура переходного состояния **PC3'**, отвечающего данному процессу, и образующегося метанового комплекса **MK3** очень близка (рис. 5). Также найден изомерный метановый комплекс **MK4** (рис. 5) с близкой

энергией и отличающийся ориентацией разрывающейся С-Н-связи. **МК3** и **МК4** являются исходными для дальнейшего расщепления С-Н-связи метана по механизмам ЭЗ и ОП, соответственно (рис. 6). Структура соответствующих соединений приведена на рис. 5.

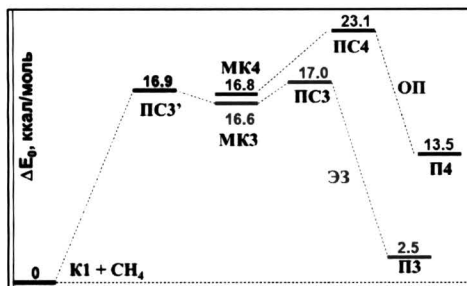


Рис. 6. Энергетическая диаграмма реакций активации метана комплексом $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Qc})_2]$ по механизму ЭЗ с участием молекулы воды и по механизму ОП

Для механизма ЭЗ рассмотрен только наиболее выгодный маршрут, связанный с эстафетным переносом H^+ от метана на атом кислорода Qc-лиганда через молекулу воды. Из рис. 6 следует, что продукт ЭЗ образуется с меньшим активационным барьером по сравнению с продуктом ОП и находится ниже его по энергии на 11.0 ккал/моль. Таким образом, наиболее вероятным механизмом активации С-Н-связи метана является ЭЗ с эстафетным способом переноса H^+ .

Для учета влияния основной среды ($\text{pH} \approx 8$) [6-8] исследовано строение и реакционная способность биядерных комплексов Au(I) с одним и двумя депротонированными кверцетиновыми лигандами, по кольцу В с наиболее кислыми ОН-группами. Депротонирование обеих ОН-групп пирокатехинового кольца требует более щелочных сред и поэтому не реализуется в данном случае. Реакции с метаном рассмотрены только по наиболее предпочтительному механизму — ЭЗ с участием молекулы воды (рис. 7).

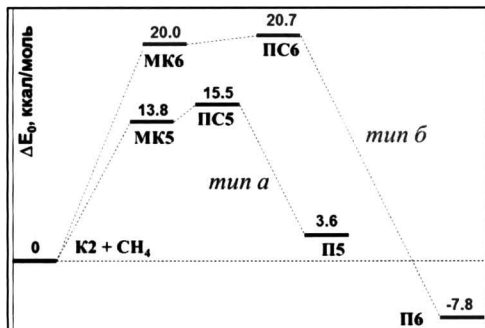


Рис. 7. Энергетическая диаграмма реакций метана с моноанионной формой биядерного аквакверцетинового комплекса: механизм ЭЗ по типам *а* и *б*

В моноанионном аквакверцетиновом комплексе **К2** (рис. 8) появление дополнительного отрицательного заряда на одном из биофлавоноидных лигандов приводит к перераспределению электронной плотности из-за сопряжения колец В и С в кверцетине, и комплекс приобретает несимметричное строение. В этом случае возможно два способа активации С-Н-связи в зависимости от того, какой атом Au выступает в качестве активного центра (рис. 7).

Если в ходе реакции происходит перенос протона от метана на нейтральный Qc-лиганд (рис. 7; *тип а*), то энергетический профиль процесса мало отличается от ранее рассмотренного энергетического профиля реакции метана с нейтральным комплексом **К1** (рис. 6; ЭЗ). В альтернативном случае переноса H^+ (на депротонированный лиганд) наблюдаются заметные изменения в энергетическом профиле (рис. 7; *тип б*) — продукт образуется с понижением энергии относительно исходной системы на 7.8 ккал/моль. Но в этом

случае возрастает энергия образования метанового комплекса, что связано с более прочной связью аквалиганда в исходном комплексе **K2** (рис. 8), и, соответственно, большими энергетическими затратами на его вытеснение метаном.

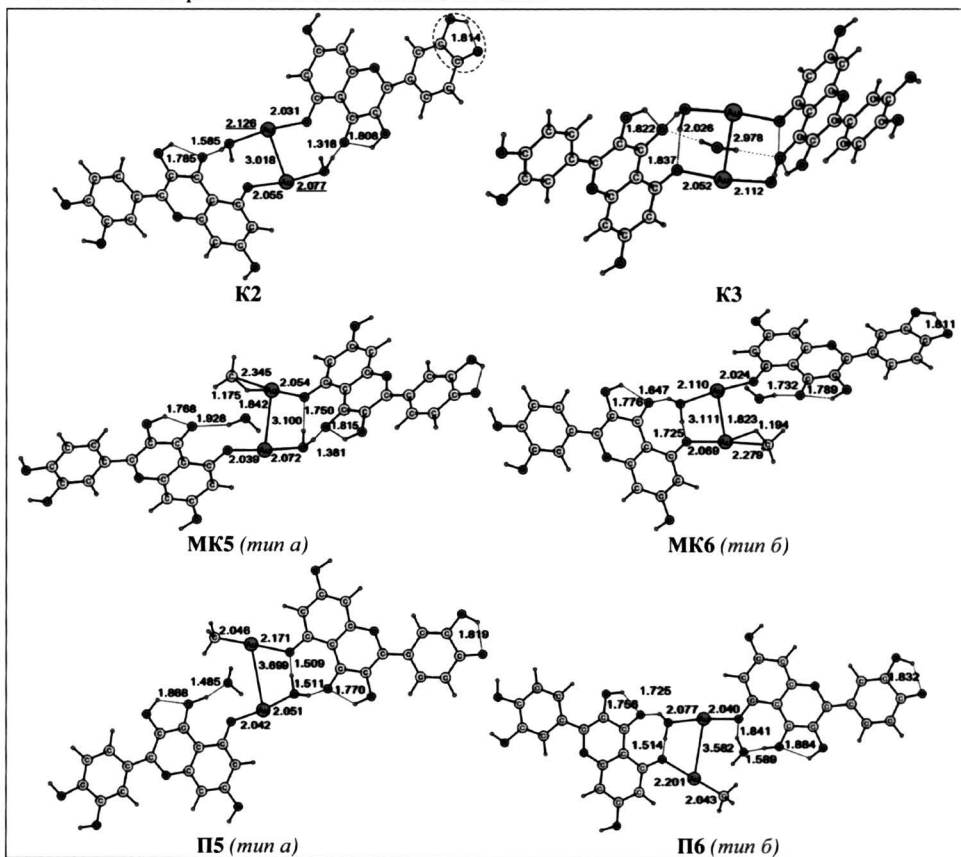


Рис. 8. Структура комплексов **K2** и **K3**, а также метановых комплексов (**MK5** и **MK6**) и продуктов (**P5** и **P6**) взаимодействия комплекса **K2** с метаном по механизму ЭЗ с участием молекулы воды

Таким образом, можно полагать, что реакция сначала протекает по *типу а* с меньшим активационным барьером, а далее следует изомеризация продукта **P5** за счет быстрых протолитических равновесий в более стабильный продукт **P6** (*типа б*). На рис. 8 приведена структура метановых комплексов и продуктов для нейтральной и анионной систем. Переходные состояния и соответствующие метановые комплексы имеют близкую структуру.

Для симметричного дианионного комплекса, в котором депротонированы оба кверцетиновых лиганда, энергия активации составляет 17.7 ккал/моль (для реакции *типа а*), а продукт ЭЗ *типа б* образуется с меньшим выигрышем энергии, 5.1 ккал/моль, по сравнению с моноанионным комплексом.

Исследовано также взаимодействие моноанионного аквакверцетинового комплекса Au(I) **K2** с этаном и пропаном (по вторичной С-Н-связи) по механизму ЭЗ обоих *типов*. Найдено, что аналогичные процессы с алканами ряда C₁-C₃ имеют близкий энергетический профиль: реакции по *типу а* протекают с меньшими активационными барьерами, а по *типу б* – с бóльшим термодинамическим выигрышем, который составляет 7.8, 7.0 и 7.2 ккал/моль при активации CH₄, C₂H₆ и C₃H₈, соответственно. Из полученных данных также следует, что стерический фактор мало влияет на скорость реакции, и в случае взаимодействия разных алканов с комплексом **K2** наблюдаются близкие значения энергий активации для наиболее выгодного маршрута расщепления С-Н-связи: E_{акт}(CH₄) = 15.5 ккал/моль, E_{акт}(C₂H₆) = 13.5 ккал/моль, E_{акт}(C₃H₈) = 11.9 ккал/моль. Этот результат качественно соответствует экспериментальным данным [8]: при одинаковой концентрации субстрата выходы метанола, этанола и изопропанола за одинаковый промежуток времени при 25°C находятся в соотношении [CH₃OH] : [C₂H₅OH] : [*i*-C₃H₇OH] = 1.0 : 6.7: 7.3.

Влияние дополнительных молекул растворителя, которые не могут координироваться по атому Au, на строение соединений и энергетический профиль реакций должно быть небольшим. При этом наиболее интересен случай, когда молекула воды занимает мостиковое положение между кверцетиновыми лигандами и максимально влияет на строение исходных комплексов. В качестве примера на рис. 8 приведена структура нейтрального биядерного комплекса [Au₂(H₂O)₂(Qc)₂](H₂O) – **K3**. Хотя появление мостиковой молекулы воды приводит к сближению плоскостей Qc-лигандов и сокращению расстояний Au-Au на 0.028 Å для нейтрального и на 0.042 Å для анионного комплексов, не происходит значительных деформаций энергетического профиля реакций по сравнению с процессами в исходной системе. В основном наблюдается небольшое смещение вверх или вниз по энергетической шкале. Однако можно отметить небольшое снижение активационного барьера реакции для анионной системы по *типу а* и для нейтральной системы, на 3.3 и 1.6 ккал/моль, соответственно. Таким образом, показано, что наиболее вероятный активный центр в реакционной системе – моноанионная форма биядерного аквакверцетинового комплекса Au(I).

3.7. Образование биядерного акварутинового комплекса Au(I) и его взаимодействие с метаном

Ассоциация моноядерного комплекса [Au(H₂O)(Rut)] с образованием биядерного комплекса, аналогичного наиболее стабильному изомеру [Au₂(H₂O)₂(Qc)₂], протекает с термодинамическим выигрышем: ΔE₀ = -21.4 ккал/моль, ΔH°₂₉₈ = -21.3 ккал/моль, ΔG°₂₉₈ = -6.9 ккал/моль. Димер [Au₂(H₂O)₂(Rut)₂] характеризуется более коротким расстоянием Au-Au по сравнению с кверцетиновым аналогом (отличие 0.009 Å). Для нейтральной и анионной систем (рутиновый комплекс + метан) энергии образования метановых комплексов, +14.2 и +15.4 ккал/моль, и продуктов, +2.5 и -5.2 ккал/моль, соответственно, очень близки к соответствующим значениям для аналогичных систем с аквакверцетиновыми комплексами Au(I) (см. раздел 3.6).

Из эксперимента [7] известно, что рутиновые комплексы золота дольше сохраняют каталитическую активность, по сравнению с кверцетиновыми. Согласно теоретическим расчетам это объясняется тем, что в акварутиновом биядерном комплексе Au(I) оба атома Au стерически экранированы объемистыми дисахаридными заместителями, что предотвращает быстрое разрушение активного центра (например, в результате процессов автоокисления), но не мешает подходу к нему молекулы алкана. Экспериментально найденная близкая активность по отношению к метану систем Au-рутин и Au-кверцетин [7] также соответствует полученным теоретическим данным: для реакций метана с биядерными аквакверцетиновым и акварутиновым комплексами Au(I) по наиболее выгодному механизму ЭЗ с участием молекулы воды наблюдаются близкие энергетические характеристики.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что наиболее вероятным активным центром в рассматриваемой системе является концевой атом Au в биядерных комплексах золото-биофлавоноид или их ассоциатов. Наиболее вероятный механизм активации С-Н-связи алкана – механизм ЭЗ, связанный с эстафетным переносом протона от алкана на атом О биофлавоноидного лиганда через молекулу воды. При этом один из органических лигандов в активном центре должен находиться анионной форме. Этот вывод качественно соответствует использованию слабощелочных сред в действующей каталитической системе [7, 8].

3.8. Сравнение реакционной способности по отношению к метану кверцетиновых комплексов Au(I) с разным числом атомов металла

Наличие двух атомов Au в комплексе с одним биофлавоноидным лигандом позволяет рассматривать другие механизмы активации алканов при одновременном взаимодействии связи С-Н с двумя атомами Au, которые, естественно, не могут реализоваться для моноядерных комплексов. Поэтому было проведено сравнение реакционной способности по отношению к метану модельных комплексов с одним кверцетиновым лигандом и с разным числом атомов Au. Их структура приведена на рис. 9. Дополнительный атом Au мало влияет на энергию образования метановых комплексов, но разрыв С-Н-связи с переносом атома Н на соседний атом Au требует преодоления барьеров от 10.7 до 13.5 ккал/моль, что почти на 10 ккал/моль больше, чем в реакции с моноядерным комплексом (раздел 3.1). Поскольку присутствие второго кверцетинового лиганда только увеличивает активационный барьер, то можно считать маловероятной реализацию такого механизма в данном случае.

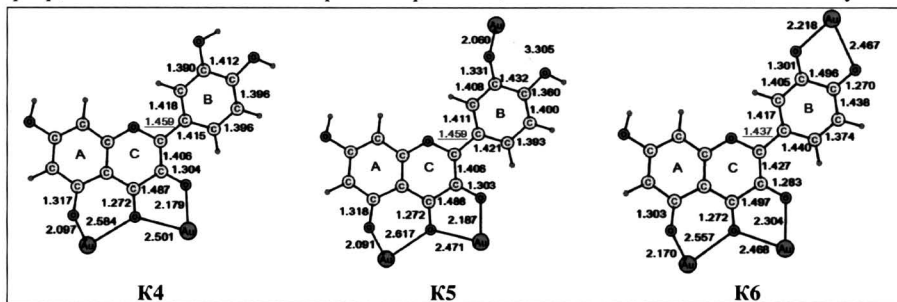


Рис. 9. Структура би- и трехядерных комплексов K4, K5, K6

При переходе комплекса **K5** в депротонированную форму **K6** наблюдается интересный эффект, обусловленный сопряжением колец В и С в кверцетине: пирокатехиновое кольцо В в **K6** приобретает черты хиноидной структуры, что заметно отражается на строении реакционного биядерного узла. При этом реализуется несимметричная координация иона золота по кольцу В (для сравнения Au(I) образует симметричный комплекс с незамещенным дианионом пирокатехина), а связь С-С между кольцами С и В сокращается на 0.022 Å. Выявленный эффект сопряжения имеет общее значение, т.к. подобное явление может происходить в комплексах другого типа с кверцетиновым лигандом и может использоваться для переноса двух электронов с периферии в реакционный центр. Поскольку для образования двукратно депротонированного пирокатехинового кольца требуются сильнощелочные среды, то в экспериментальных условиях (рН буфера ≈ 8 [6-8]) наиболее вероятно образование этих форм лиганда при координации иона металла. Для того, что бы это имело значение для каталитического процесса окисления алканов, необходима обратная реакция, переводящая хиноидную форму кольца В в пирокатехиновую. В качестве такой реакции, естественно, можно предположить окисление NADH, двухэлектронного донора H^- . Эта гипотеза позволяет объяснить, почему гидроксилирование легких алканов в присутствии комплексов золота с биофлавоноидами протекает только как процесс, сопряженный с окислением NADH.

3.9. Трансформация метильного комплекса и общая схема каталитического цикла

Рассмотрены различные процессы трансформации промежуточного метильного комплекса **П6** (структура на рис. 8) в окислительных условиях, приводящие к образованию спирта. Поскольку простой гидролиз алкильных комплексов не дает исходного алкана, то изучена возможность образования спирта при взаимодействии карбеновых комплексов с водой. Однако такой процесс, как оказалось, маловероятен из-за больших энергетических затрат на образование карбеновых интермедиатов (порядка 60 ккал/моль). Другой путь образования продукта из метильного комплекса **П6**, связанный с активацией молекулы кислорода, оказался более предпочтительным и включен в полный каталитический цикл окисления метана до спирта в мягких условиях (см. рис. 10). Для стадий (3)-(6) рассмотрена только термодинамика.

Итак, наиболее вероятным активным центром в системе является моноанионный биядерный аквакверцетиновый комплекс Au(I), **K2**. На первой (и лимитирующей) стадии его взаимодействия с метаном происходит образование метанового комплекса с энергетическими затратами, 13.8 ккал/моль. Далее с небольшим активационным барьером, 1.7 ккал/моль, метановый комплекс превращается в метильный комплекс по механизму электрофильного замещения с эстафетным переносом протона от метана на кверцетиновый лиганд через молекулу воды – первая часть стадии (2). За счет быстрых протолитических равновесий образуется более стабильный промежуточный метильный комплекс с понижением энергии относительно исходной системы (**K2** + CH_4) на 7.8 ккал/моль – вторая часть стадии (2).

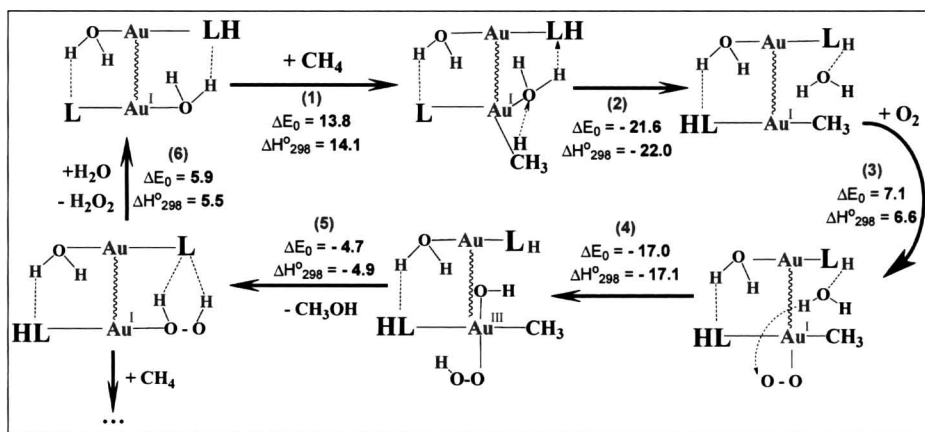


Рис. 10. Общая схема каталитического цикла активации и окисления метана анионным биядерным аквакверцетиновым комплексом Au(I) в мягких условиях. В круглых скобках указан номер стадии; LH – кверцетиновый лиганд Qc; L – депротонированная форма лиганда Qc.

ΔE_0 – разница энергии с учетом нулевых колебаний для каждой стадии; ккал/моль.

ΔH°_{298} – энтальпия отдельной стадии реакции; ккал/моль

Дальнейшее преобразование метильного комплекса связано с координацией молекулы кислорода – стадия (3). Для расчета энергии связывания молекулы O_2 в основном триплетном состоянии использовалась экспериментальная величина положения низшего синглетного терма относительно основного триплетного. При этом энергетические затраты оказались небольшими, 7.1 ккал/моль. Следующий этап реакции, стадия (4), связан с внутримолекулярным окислением Au(I) до Au(III) кислородным лигандом и образованием гидрокси(гидроперокси)комплекса за счет переноса протона от молекулы воды на кислородный лиганд. Понижение энергии при этом составляет 17.0 ккал/моль. Затем происходит восстановительное отщепление молекулы CH_3OH – стадия (5). При этом образуется комплекс Au(I), аналогичный исходному, но с координированной молекулой перекиси водорода. Замещение ее на молекулу воды требует небольших энергетических затрат, 5.9 ккал/моль – стадия (6). Есть вероятность, что комплекс с H_2O_2 может окислять метан без участия молекулы кислорода, но эта реакция не исследовалась. В целом процесс имеет гладкий энергетический профиль, общий термодинамический выигрыш в каталитическом цикле ($\Sigma \Delta H^\circ_{298}$) составляет 17.8 ккал/моль.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что предпочтительный способ координации Au(I) к биофлавоноидам осуществляется через хелатный узел ацетилацетонатного типа. В присутствии дополнительного аква-лиганда реализуется монодентатная координация биофлавоноидов.
2. Показано, что моноядерные комплексы Au(I) с биофлавоноидным лигандом димеризуются за счет ауорофильных взаимодействий со значительным выигрышем энергии. Биядерные комплексы Au(I) также способны к ассоциации с понижением энергии и образованием цепочечных структур из атомов Au, которые могут быть зародышами для последующего образования наночастиц.
3. Найдено, что стерически доступный концевой атом Au в цепочечных, в частности в биядерных, структурах является наиболее вероятным активным центром активации легких алканов в мягких условиях в биомиметической системе Au-биофлавоноид.
4. Установлено, что стадии разрыва C-H-связи алканов биядерным аквакомплексом Au(I) с биофлавоноидом предшествует стадия образования алкановых комплексов. На примере реакции с метаном выявлен наиболее вероятный механизм расщепления C-H-связи: электрофильное замещение с эстафетным способом переноса протона от метана на лиганд через молекулу воды с образованием метильного комплекса. Этот механизм кинетически и термодинамически более выгоден по сравнению с механизмом окислительно-го присоединения, при котором образуется метилгидридный комплекс.
5. Показано, что депротонирование одного из биофлавоноидных лигандов в биядерном аквакомплексе Au(I) приводит к снижению активационного барьера разрыва C-H-связи легких алканов и увеличению энергетического выигрыша реакции.
6. Рассчитанные энергии активации для ключевой стадии разрыва C-H-связи в алканах ряда C₁-C₃ качественно соответствует наблюдаемому соотношению выходов продуктов их окисления.
7. Показано, что окисление промежуточного метильного комплекса до метанола с участием молекулы кислорода имеет гладкий энергетический профиль. На этом основании предложена возможная схема каталитического цикла активации и окисления метана до метанола биядерным акваверсцениновым комплексом Au(I) в мягких условиях.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кулаковская, С.И. Электрохимическое исследование системы Au(III)-флавоноид лютеолин в Трис-буфере / С.И. Кулаковская, Л.А. Левченко, А.П. Садков, Н.Г. Лобанова (Никитенко), А.Ф. Шестаков // Электрохимия. - 2009. - Т. 45. - №10. - С. 1221-1231.
2. Левченко, Л.А. Селективное окисление метана и его гомологов до спиртов в присутствии соединений золота и предполагаемый механизм реакции / Л.А. Левченко, Н.Г. Лобанова (Никитенко), В.М. Мартыненко, А.П. Садков, А.Ф. Шестаков, А.К. Шилова, А.Е. Шилов // ДАН. - 2010. - Т. 430. - №6. - С. 773-775.
3. Никитенко, Н.Г. Квантово-химическое моделирование активации метана моноядерными комплексами золота(I) с биофлавоноидами с использованием метода функционала плотности / Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков // Альтернативная энергетика и экология. - 2010. - №8. - С. 88-97.

4. Левченко, Л. А. Синтез и исследование наночастиц золота, стабилизированных биофлавоноидами / Л.А. Левченко, С.А. Голованова, Н.В. Ларионцева, А.П. Садков, Д.Н. Войлов, Ю.М. Шульга, Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков // Изв. АН, Сер. Хим. - 2011. - №3. - С. 417-424.
5. Никитенко, Н.Г. Теоретическое исследование механизма активации и окисления легких алканов с участием кверцетиновых комплексов Au(I) / Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков // Ежегодник ИПХФ РАН, Черноголовка. - 2010. - Т. VII. - С. 125-134.
6. Лобанова (Никитенко), Н.Г. Квантово-химическое моделирование процесса активации метана мооядерными комплексами золота с биофлавоноидами / Н.Г. Лобанова (Никитенко), А.Ф. Шестаков // Молодая наука в классическом университете. Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. Ч. 1 «Актуальные проблемы современного естествознания». - Иваново: ИВГУ. - 21-25 апреля 2008 - С. 68-69.
7. Lobanova (Nikitenko), N.G. Theoretical study of arrangement and electronic structure of carbene complexes of Au(I). International conference on organometallic and coordination chemistry / N.G. Lobanova (Nikitenko), A.F. Shestakov // International conference on organometallic and coordination chemistry. Russia Book of abstracts. - N. Novgorod - September 2-8 2008 - P. P97.
8. Lobanova (Nikitenko), N.G. Quantum chemical modelling of methane activation by mononuclear au complexes with bioflavonoids using density functional method / N.G. Lobanova (Nikitenko), A.F. Shestakov // International conference on organometallic and coordination chemistry. Russia Book of abstracts. - N. Novgorod - September 2-8 2008 - P. P98.
9. Лобанова (Никитенко), Н.Г. Теоретическое исследование ассоциации ацетилацетонатных комплексов Au(I) в одномерные структуры, содержащие Au-Au цепочки / Н.Г. Лобанова (Никитенко) // Органические и гибридные наноматериалы: первая школа-семинар молодых ученых. Материалы лекций и докладов. - Иваново: ИВГУ. - 19-23 августа 2008 - С. 123-132.
10. Кулаковская, С.И. Электрохимическое исследование системы Au(111)-флавоноид лютеолин в Трис-HCl –буфере / С.И. Кулаковская, Л.А. Левченко, А.П. Садков, Н.Г. Лобанова (Никитенко), А.Ф. Шестаков // XX симпозиум "Современная химическая физика". Тезисы докладов. - Туапсе - 15-26 сентября 2008 - С. 70.
11. Лобанова (Никитенко), Н.Г. Активация алканов биядерными ацетилацетонатными комплексами золота (I): квантово-химическое моделирование методом функционала плотности / Н.Г. Лобанова (Никитенко), А.Ф. Шестаков // 6-ая Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование». Тезисы докладов. - Москва - 8-10 апреля 2009 - С. 85.
12. Лобанова (Никитенко), Н.Г. Квантово-химическое исследование строения мооядерных комплексов Au(I) и Au(III) с лютеолином / Н.Г. Лобанова (Никитенко), А.Ф. Шестаков // Молодая наука в классическом университете. Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. Ч. 1 «Актуальные проблемы современного естествознания». - Иваново: ИВГУ. - 20-24 апреля 2009 - С. 58-59.
13. Лобанова (Никитенко), Н.Г. Квантово-химическое исследование строения биядерных кверцетиновых комплексов золота и их взаимодействия с метаном / Н.Г. Лобанова (Никитенко) // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Материалы докладов. - Москва: МГУ. - 13-18 апреля 2009 - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), секция «Химия», подсекция «Физическая химия - II».
14. Никитенко, Н.Г. Теоретическое исследование механизма активации и окисления метана в мягких условиях в присутствии аквакверцетиновых комплексов Au(I) / Н.Г. Никитенко // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Материалы докладов. - Москва: МАКС Пресс. - 12-15 апреля 2010 - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), секция «Химия», подсекция «Физическая химия - II».

15. Никитенко, Н.Г. Активационные барьеры термического распада галоидпроизводных: теория и эксперимент / Н.Г. Никитенко // Молодая наука в классическом университете. Тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. Ч. 1 «Актуальные проблемы современного естествознания». - Иваново: ИвГУ. - 20-30 апреля 2010 - С. 82-83.
16. Nikitenko, N. G. Quantum chemical study of the mechanism of light alkanes functionalization in the presence of binuclear Au- quercetin complex / N.G. Nikitenko, A.F. Shestakov // Electronic Structure: Principles and Applications. Book of Abstracts. - Oviedo, Spain - June 29th-July 2nd 2010 - P. 209.
17. Никитенко, Н.Г. Квантово-химическое моделирование механизма функционализации метана в мягких условиях в присутствии биядерного аквакверцетинового комплекса золота (I). Тезисы докладов / Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков // 7-ая Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование». Тезисы докладов. - Москва - 13-15 апреля 2011 - С. 121.
18. Никитенко, Н.Г. Каталитический цикл окисления метана до метанола в мягких условиях в присутствии биядерных аквакверцетиновых комплексов золота (I): теоретическое моделирование методом DFT / Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков // V школа-семинар молодых ученых. Сборник статей. - Иваново: ИвГУ. - 20-22 апреля 2011 - С. 153-154.

Список литературы

1. Гольдшлегер, Н.Ф. Реакции алканов в растворах хлоридных комплексов платины / Н.Ф. Гольдшлегер, В.В. Еськова, А.Е. Шилов, А.А. Штейнман // ЖФХ. - 1972. - Т. 46. - №5. - С. 1353-1354.
2. Гольдшлегер, Н.Ф. Активация насыщенных углеводородов. Дейтериеводородный обмен в растворах комплексов переходных металлов / Н.Ф. Гольдшлегер, М.Б. Тябин, А.Е. Шилов, А.А. Штейнман // ЖФХ. - 1969. - Т. 43. - №8. - С. 2174-2175.
3. Kharasch, M.S. The chemistry of organic gold compounds. III. Direct introduction of gold into the aromatic nucleus / M.S. Kharasch, H.S. Isbell // J. Am. Chem. Soc. - 1931. - V. 53. - №8. - P. 3053-3059.
4. Shul'pin, G. B. The reaction of H_2PtCl_6 with aromatic compounds in CF_3COOH/H_2O affording the anionic σ -aryl complexes of platinum(IV) : III. The synthesis of platinum (IV) complexes of benzenes containing electron-withdrawing substituents / G.B. Shul'pin // J. Organomet. Chem. - 1981. - V. 212. - №2. - P. 267-274.
5. Levchenko, L.A. Methane oxidation catalyzed by the Au-protein from *Micrococcus luteus* / L.A. Levchenko, A.P. Sadkov, N.V. Lariontseva, E.M. Koldasheva, A.K. Shilova, A.E. Shilov // Doklady Biochemistry and Biophysics. - 2001. - V. 377. - №1-6. - P. 123-124.
6. Levchenko, L.A. Functional model of active center of au-protein from *Micrococcus Luteus* on the base synthetic complex Au-rutin / L.A. Levchenko, A.P. Sadkov, N.V. Lariontseva, V.S. Kulikova, A.K. Shilova, A.E. Shilov // Dokl. Akad. Nauk. - 2004. - V. 394. - №2. - P. 272-273.
7. Levchenko, L.A. Biomimetic models for NADH-dependent oxidation of methane with gold complexes of bioflavonoids / L.A. Levchenko, V.G. Kartsev, A.P. Sadkov, A.F. Shestakov, A.K. Shilova, A.E. Shilov // Dokl. Chem. - 2007. - V. 412. - P. 35-37.
8. Левченко, Л.А. Селективное окисление метана и его гомологов до спиртов в присутствии соединений золота и предполагаемый механизм реакции / Л.А. Левченко, Н.Г. Лобанова, В.М. Мартыненко, А.П. Садков, А.Ф. Шестаков, А.К. Шилова, А.Е. Шилов // ДАН. - 2010. - Т. 430. - №6. - С. 773-775.
9. Левченко, Л. А. Синтез и исследование наночастиц золота, стабилизированных биофлавоноидами / Л.А. Левченко, С.А. Голованова, Н.В. Ларионцева, А.П. Садков, Д.Н. Войлов, Ю.М. Шульга, Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков // Изв. АН, Сер. Хим. - 2011. - №3. - С. 417-424.

Заказ № 36-Р/09/2011 Подписано в печать 08.09.2011 Тираж 150 экз. Усл. п.л. 1



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; [e-mail: info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)

